

08/776578

PRIORITY DOCUMENT



REC'D 25 SEP 1995

INFO FGT

## Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in 67056 Ludwigshafen hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von O-(2-Hydroxy-alkyl)-oximen"

am 2. August 1994 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 07 C 251/54 und C 07 C 249/12 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 12. Juni 1995

Der Präsident des Deutschen Patentamts

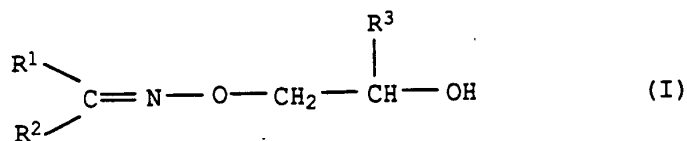
Im Auftrag

Aktenzeichen: P 44 27 289.8

Schulenburg

## Patentansprüche

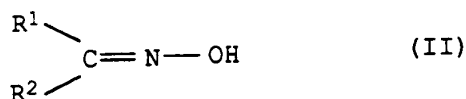
1. Verfahren zur Herstellung von O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen der  
allgemeinen Formel I



10

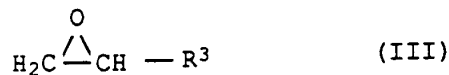
- in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  für Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoff-  
atomen stehen, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , zusammen mit dem Kohlenstoff-  
atom, das sie trägt, auch zu einem 5- bis 7-gliedrigen Cyclo-  
alkylrest verbunden sein können und  $\text{R}^3$  eine Alkylgruppe mit 1  
bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, dadurch gekennzeichnet,  
daß man ein Ketoxim der allgemeinen Formel II

20



- a) mit einem Olefinoxid der allgemeinen Formel III

25

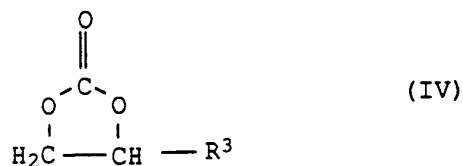


in Gegenwart eines tertiären Amins, oder

30

- b) mit einem Carbonat der allgemeinen Formel IV

35



in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
als Ketoxim II Acetonoxim, Butanonoxim oder Cyclohexanonoxim  
einsetzt.

407/94 Wo/mh 01.08.1994

45

Wo.

## 2

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ketoxim II Acetonoxim einsetzt.
- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man von Verbindungen III oder IV ausgeht, in denen  $R^3$  Methyl bedeutet.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensvariante (a) als Katalysator Triethylamin verwendet.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensvariante (a) als Katalysator N,N-Dimethylcyclohexylamin verwendet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensvariante (b) als Katalysator Kaliumfluorid verwendet.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Verfahrensvariante (b) als Katalysator Kaliumhydrogencarbonat verwendet.

25

30

35

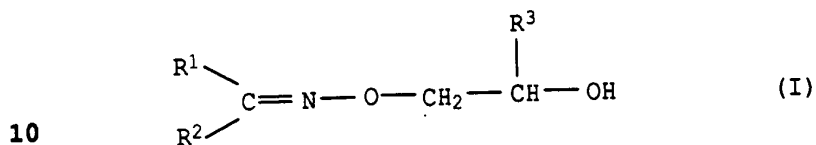
40

45

## Verfahren zur Herstellung von O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen der allgemeinen Formel I



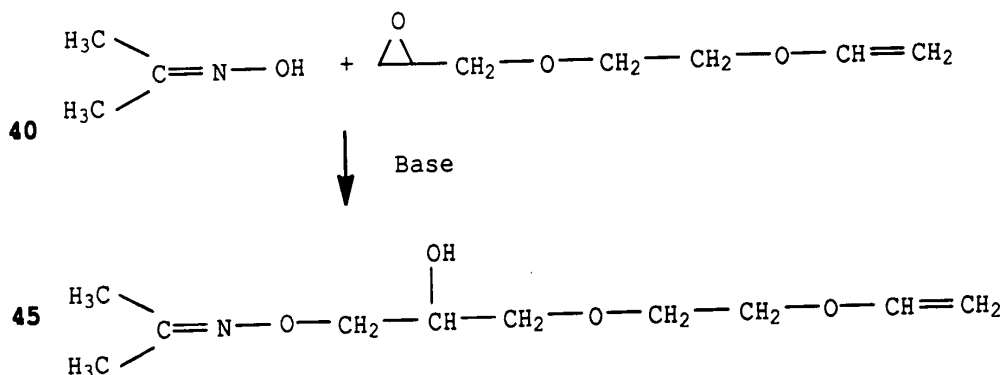
- 15 in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, das sie trägt, auch zu einem 5- bis 7-gliedrigen Cycloalkylrest verbunden sein können und R<sup>3</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 20 O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen kommt große Bedeutung als Zwischenprodukte für Pflanzenschutzwirkstoffe zu (vgl. z.B. die ältere deutsche Anmeldung P 44 15 887.4).

- 25 In J. Amer. Chem. Soc. 81, Seite 4223 bis Seite 4225 (1959) sowie in der US-A 3 040 097 ist ein Verfahren zur Herstellung von O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen beschrieben, bei dem man die zugrundeliegenden Oxime unter basischen Bedingungen, insbesondere in Gegenwart von Alkalimetallbasen, mit Olefinoxiden umsetzt.

- 30 Aus der PL-A 53525 (Chemical Abstracts 68, 49175d (1968)) ist bekannt, daß sich in einem ähnlichen Fall auch tertiäre Amine als Basen eignen.

- 35 Durch die Umsetzung von Glykolvinylglycidylethern mit Oximen in Gegenwart von Basen wie Triethylamin oder Kaliumhydroxid lassen sich speziell substituierte O-Hydroxyalkyloxime herstellen, z.B.



## 2

Es ist ferner allgemein bekannt, Acetonoxim mit Ethylencarbonat in Toluol und in Gegenwart von Kaliumfluorid zu O-(2-Hydroxyethyl)-acetonoxim umzusetzen (vgl. Amer. Chem. Soc. Symposium Series 443, Seite 231 (1991)).

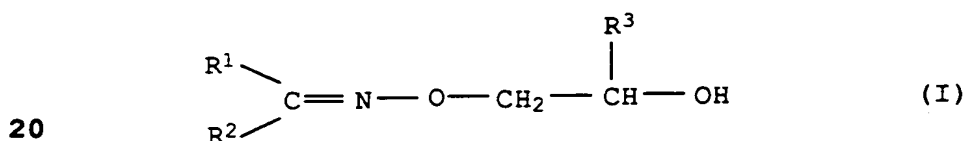
5

Weiterhin ist der J. Polymer Sci. 10, Seite 3408 (1972) ein Verfahren zur Herstellung von Bis-[O-(2-hydroxyethyl)]-dimethylglyoxim, ausgehend von Dimethylglyoxim und Ethylencarbonat, zu entnehmen.

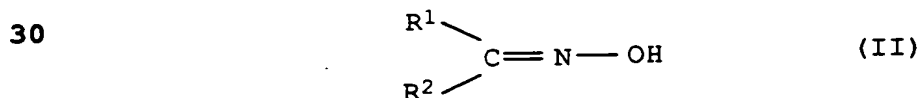
10

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen des Typs I bereitzustellen.

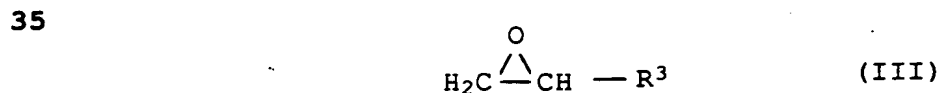
15 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen der allgemeinen Formel I



in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  für Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , zusammen mit dem Kohlenstoffatom, das sie trägt, auch zu einem 5- bis 7-gliedrigen Cycloalkylrest verbunden sein können und  $\text{R}^3$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Ketoxim der allgemeinen Formel II

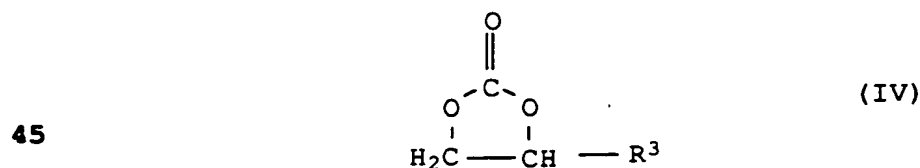


a) mit einem Olefinoxid der allgemeinen Formel III



in Gegenwart eines tertiären Amins oder

b) mit einem Carbonat der allgemeinen Formel IV



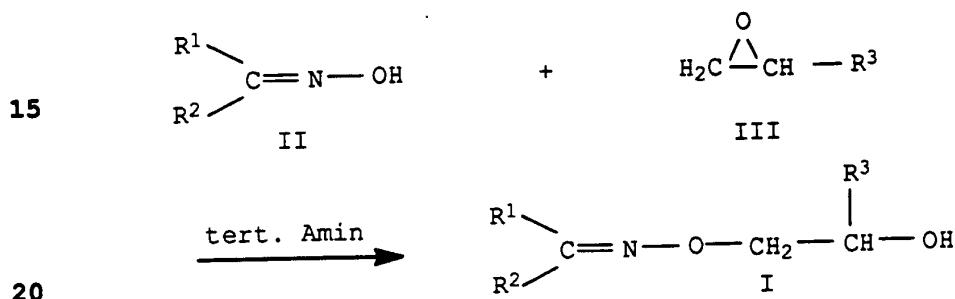
## 3

in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

Im folgenden beziehen sich die Literaturzitate "Houben-Weyl" auf: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart.

## Verfahrensvariante (a)

Nach der Verfahrensvariante (a) werden zur Herstellung der  
10 O-(2-Hydroxyalkyl)-oxime I die Ketoxime II mit Olefinoxiden III in Gegenwart eines tertiärenamins umgesetzt.



Unter den nach dieser Verfahrensvariante herstellbaren Verbindungen I sind jene bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen stehen oder, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, das sie trägt, einen Cyclopentyl- oder  
25 Cyclohexylring bilden und insbesondere jene, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Methyl und/oder Ethyl oder, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, das sie trägt, Cyclohexyl bedeuten. R<sup>3</sup> steht vorzugsweise für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, vor allem für Ethyl und insbesondere für  
30 Methyl. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Methyl stehen.

Die Ketoxime II sind allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden, etwa durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Hydroxylamin, erhältlich.  
35

Des weiteren sind die Olefinoxide III allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich.

40 Das Molverhältnis von Olefinoxid III zu Ketoxim II beträgt vorzugsweise 1:1 bis 2:1, insbesondere 1,1:1 bis 1,3:1.

Als tertiäre Amine eignen sich, für sich allein oder im Gemisch, vor allem solche mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen  
45 Gruppen am N-Atom wie Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-n-octylamin, Tri-n-dodecylamin, N-Methyldicyclohexylamin und N,N-Dimethyldicyclohexylamin sowie daneben hetero-

## 4

cyclische Stickstoffbasen mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 1-Methylimidazol.

5

Vorzugsweise verwendet man im Hinblick auf eine destillative Weiterverarbeitung des bei Reaktionsende vorliegenden Reaktionsgemischs ein tertiäres aliphatisches Amin, dessen Siedepunkt zwischen 50 und 250, und insbesondere zwischen 80 und 180°C liegt

10 und vor allem Triethylamin und N,N-Dimethylcyclohexylamin.

Das tertiäre Amin setzt man in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 40, vorzugsweise 0,9 bis 10 und vor allem 1 bis 5 mol-%, bezogen auf das Ketoxim II, ein.

15

Die Reaktion kann lösungsmittelfrei oder in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden.

Als Lösungsmittel kommen in Betracht: Alkanole wie Ethanol und  
20 tert.-Butanol, Ether wie 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Ester wie Essigsäureethylester, Nitrile wie Acetonitril, N,N-Dialkylamide wie Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, N-alkylierte Lactame wie N-Methyl-2-pyrrolidon und N,N-dialkylierte cyclische Harnstoffe wie N,N-Dimethylethylen-  
25 und -propylenharnstoff.

Unter den vorgenannten Lösungsmitteln sind die N,N-Dialkylamide und N-alkylierten Lactame bevorzugt und Dimethylformamid und N-Methyl-2-pyrrolidon besonders bevorzugt.

30

Aus verfahrenstechnischer Sicht sind ferner ganz allgemein jene der vorgenannten Lösungsmittel bevorzugt, welche einen ähnlichen Siedepunkt aufweisen wie die verwendeten Amine und/oder mit diesen Azeotrope bilden, so daß ihre destillative Entfernung aus

35 dem rohen Reaktionsgemisch besonders einfach vonstatten geht.

Als Lösungsmittel kann auch ein Überschuß eines der vorstehend genannten tertiären Amine dienen, welches zumindest unter den Reaktionsbedingungen flüssig ist.

40

Man verwendet in der Regel 50 bis 500 und vor allem 50 bis 200 ml Lösungsmittel, bezogen auf 1 Mol des Ketoxims II.

Die Umsetzung führt man bei Temperaturen von 40 bis 130, meistens  
45 von 70 bis 110°C, und Drücken von 0,5 bis 40, vor allem von Normaldruck bis 20 bar durch.

## 5

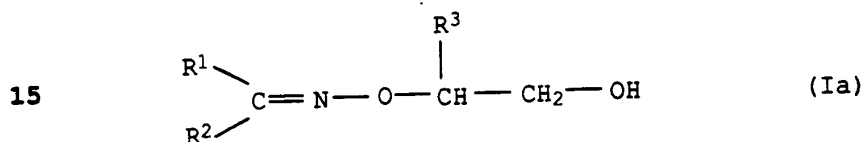
Die Reaktionszeiten betragen normalerweise 2 bis 24, meistens jedoch 4 bis 16 Stunden.

Vorzugsweise arbeitet man so, daß man das Ketoxim II und das tertiäre Amin, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, vorlegt und das Olefinoxid III bei der Reaktionstemperatur zudosiert.

Die Isolierung der Reaktionsprodukte I geschieht nach an sich bekannten Methoden, vorzugsweise destillativ.

10

Als Nebenprodukt wird bei der Umsetzung häufig auch die regioisomere Verbindung Ia

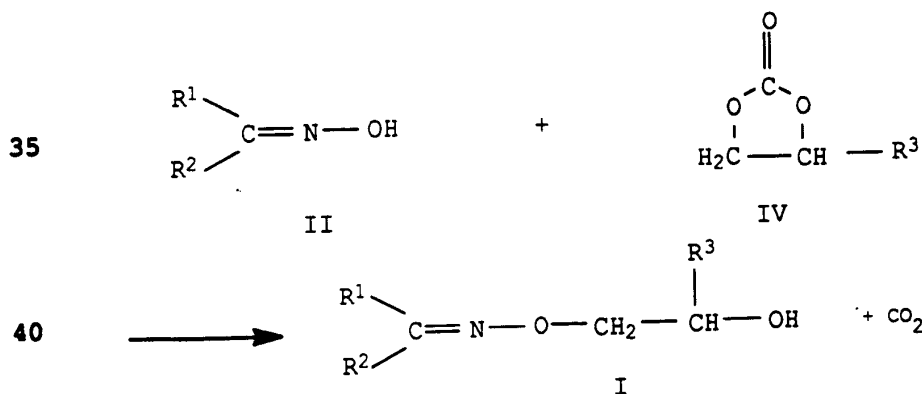


und zwar in der Regel in Mengen von bis zu 10 %, bezogen auf I, erhalten. Die beiden isomeren Verbindungen I und Ia gehen meist bei der Destillation des Rohproduktes zunächst gemeinsam über. Gewünschtenfalls kann das für manche Verwendungen unerwünschte Isomere Ia nach an sich bekannten Methoden, vorzugsweise durch fraktioniertes Destillieren, weitestgehend von der Verbindung I abgetrennt werden.

25

Verfahrensvariante (b)

Bei der Herstellung der O-(2-Hydroxyalkyl)-oxime I nach der Verfahrensvariante (b) werden die Ketoxime II mit Carbonaten IV in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt.



Unter den nach dieser Verfahrensvariante herstellbaren Verbindungen I sind jene bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen stehen oder, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, das sie trägt, einen Cyclopentyl-



## 6

oder Cyclohexylring bilden und insbesondere jene, in denen  $R^1$  und  $R^2$  für Methyl und/oder Ethyl oder, zusammen mit dem Kohlenstoffatom, das sie trägt, Cyclohexyl bedeuten.  $R^3$  steht vorzugsweise für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, vor allem für Ethyl und insbesondere 5 für Methyl. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  für Methyl stehen.

Die Carbonate IV sind allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich (vgl. z.B. EP-A 543 249).

10

Das Molverhältnis von Carbonat IV zu Ketoxim II beträgt in der Regel 1:1 bis 10:1, insbesondere 4:1 bis 7:1.

Als Katalysatoren kommen, für sich allein oder im Gemisch, in Betracht: 15

- a) Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze ( $NH_4^+$ ), vor allem die Kaliumsalze und daneben die Natriumsalze, mit anorganischen oder organischen Anionen wie Alkalimetallhalogenide, -hydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, 20 -alkoholate und Alkalimetallsalze organischer Monocarbonsäuren. Beispielhaft seien Kaliumfluorid, Kaliumiodid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliummethylat, Kaliumethylat, Kalium-tert.-butylat und 25 Kaliumacetat genannt;
- b) Ammonium- und vorzugsweise Phosphoniumsalze mit mindestens einer organischen Gruppe im Kation und mit anorganischen oder organischen Anionen, vor allem die Halogenide, Hydrogencarbonate und Acetate von derartigen Phosphoniumsalzen, insbesondere mit drei  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und/oder Phenylgruppen wie Tri-n-butylphosphoniumacetat und Triphenylphosphoniumchlorid; 30
- c) Phosphine mit mindestens einem, vorzugsweise drei C-organischen Resten, insbesondere aus der Gruppe  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Alkylaryl und/oder  $C_7$ - $C_{10}$ -Arylalkyl wie vor allem Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin oder 35
- d) tertiäre Amine, vorzugsweise Heterocyclen mit einem bis drei 40 N-Atomen als Heteroatomen, wie vor allem Imidazole, insbesondere N-( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylimidazole wie N-Methylimidazol und daneben Triazole, Pyridine und bicyclische Azaheterocyclen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. 45

## 7

Bevorzugte Katalysatoren sind jene, welche unter Punkt (a) genannt sind. Insbesondere verwendet man aus dieser Gruppen die Kaliumsalze und ganz besonders bevorzugt Kaliumfluorid oder Kaliumhydrogencarbonat.

- 5 Der Katalysator, vor allem die anorganischen Alkalimetallsalze und die Alkalimetallsalze der Carbonsäuren, können auch an einen Träger gebunden sein. Als Träger eignen sich beispielsweise Aluminiumoxid, Kieselgel und Kieselgur. Der Anteil des Katalysators in diesen Trägerkatalysatoren beträgt in der Regel 10 bis 50 Gew.-%.

- 10 Den Katalysator setzt man in der Regel in einer Menge von 5 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 und vor allem 5 bis 10 mol-%, bezogen auf das Ketoxim II, ein.

- 20 Die Reaktion kann in einem, vor allem aprotischen, organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man jedoch lösungsmittelfrei, wobei insbesondere ein Überschuß des Carbonats IV als Reaktionsmedium dienen kann.

- 25 Geeignete Lösungsmittel sind Alkylbenzole wie vor allem Toluol und daneben die Xylole, ferner Dialkylketone wie Methylethylketon, Halogenbenzole wie Chlorbenzol und Ether wie 1,4-Dioxan.

- 30 Man verwendet in der Regel die 1- bis 9- und vor allem die 2- bis 7-fache Menge Lösungsmittel, bezogen auf das Gewicht des Ketoxims II.

- Übersteigt die Lösungsmittelmenge das 9-fache Gewicht des Ketoxims II, so sinken in der Regel Umsatz und Ausbeute.

- 35 Durch Zusatz eines Phasentransferkatalysators lassen sich in der Regel Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz steigern.

- 40 Als Phasentransferkatalysatoren können quartäre Ammonium- oder Phosphoniumsalze, vorzugsweise Tetraalkyl- oder Trialkylbenzylammonium- bzw. -phosphoniumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die Triethyl-, Tributylbenzyl- und Tetrabutylammoniumchloride, -bromide und -hydrogensulfate sowie Tributylhexadecylphosphoniumbromid.

- 45 Den Phasentransferkatalysator setzt man in der Regel in Mengen von 0,5 bis 2, vorzugsweise 0,7 bis 1 mol-%, bezogen auf das Ketoxim II, ein.

## 8

Die Umsetzung kann diskontinuierlich und vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden.

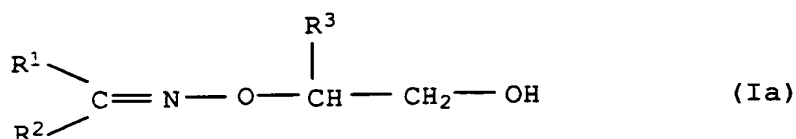
Die Umsetzung führt man vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 150, meistens von 100 bis 140°C, und Drücken von 0,5 bis 1 bar, vor allem bei Normaldruck durch.

Die Reaktionszeiten betragen normalerweise 8 bis 24, meistens jedoch 8 bis 16 Stunden.

10

Die Isolierung des Reaktionsprodukts I geschieht nach an sich bekannten Methoden, vorzugsweise destillativ.

Als Nebenprodukt wird bei der Umsetzung häufig auch die regioisomere Verbindung Ia



20

in der Regel in Mengen von bis zu 10 %, bezogen auf I, erhalten. Die beiden isomeren Verbindungen I und Ia gehen normalerweise bei der Destillation des Rohproduktes zunächst gemeinsam über. Gewünschtenfalls kann das für manche Verwendungen unerwünschte

Isomere Ia nach an sich bekannten Methoden, vorzugsweise durch fraktioniertes Destillieren, weitestgehend von der Verbindung I abgetrennt werden.

Der Destillationsrückstand des Rohgemischs enthält im wesentlichen unumgesetztes Carbonat IV sowie den Katalysator.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens arbeitet man so weiter, daß man nach der Destillation des Produktes I aus der Reaktionsmischung das Ketoxim II und das Carbonat IV wieder in dem Maße ergänzt, wie sie verbraucht worden sind, und man führt die Umsetzung erneut durch.

Es wurde gefunden, daß bei bis zu 20 aufeinanderfolgenden derartigen Umsetzungen im gleichen Reaktor die Ausbeute an der Verbindung I nicht nennenswert sinkt, und daß das Verhältnis der Isomeren I und Ia annähernd gleich bleibt.

Die Verfahrensprodukte eignen sich als Vorprodukte für Herbizide vom Cyclohexenontyp (vgl. die ältere deutsche Anmeldung P 44 15 887.4).

## Beispiele

## Beispiel 1

Herstellung von O-(2-Hydroxypropyl)-propan-2-onoxim (Verfahrens-  
5 variante (a))

2,92 kg (40 mol) Acetonoxim wurden in 5,2 l Dimethylformamid ge-  
löst und mit 0,2 kg (2 mol) Triethylamin versetzt. Diese Mischung  
wurde in einem mit Stickstoff-Gas gründlich gespülten Autoklaven  
10 auf 70°C erhitzt. Innerhalb von 4 Stunden wurden 2,56 kg (44 mol)  
Propylenoxid bei dieser Temperatur zudosiert, und nach beendeter  
Zugabe ließ man noch 3 Stunden bei 70°C nachreagieren.

Anschließend wurde der Autoklav entspannt, und bei 200 mbar und  
15 70°C wurde das unumgesetzte Propylenoxid destillativ weitgehend  
entfernt.

Bei der destillativen Aufarbeitung des Rohgemischs unter Zuhilfe-  
nahme einer Kolonne von 50 cm Länge und 5 cm Durchmesser, gefüllt  
20 mit 3-mm-V<sub>2</sub>A-Maschendrahttringen, wurden bei 78-81°C/30 mbar 2,84  
kg eines Gemischs von O-(2-Hydroxypropyl)-propan-2-onoxim und  
O-(2-Hydroxy-1-methylethyl)-propan-2-onoxim erhalten. Das gas-  
chromatographisch ermittelte prozentuale Isomerenverhältnis be-  
trug 96:4.

25

## Beispiel 2

Herstellung von O-(2-Hydroxybutyl)-propan-2-onoxim (Verfahrens-  
variante (a))

30 Es wurde wie in Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von  
Butylen-1-oxid anstelle von Propylenoxid gearbeitet. Bei der  
fraktionierten Destillation des Rohprodukts wurden bei  
80-82°C/20 mbar 59 % eines Gemischs von O-(2-Hydroxybutyl)-  
propan-2-onoxim und O-(2-Hydroxy-1-ethylethyl)-propan-2-onoxim  
35 erhalten. Das Isomerenverhältnis betrug 96,7:3,3.

## Beispiel 3

Herstellung von O-(2-Hydroxypropyl)-cyclohexanonoxim (Verfahrens-  
variante (a))

40

Es wurde wie in Beispiel 1, jedoch ausgehend von Cyclohexanonoxim  
anstelle von Acetonoxim, gearbeitet. Bei der fraktionierten  
Destillation des Rohprodukts wurden bei 74°C/0,2 mbar 54 % eines  
Gemischs von O-(2-Hydroxypropyl)-cyclohexanonoxim und  
45 O-(2-Hydroxy-1-methylethyl)-cyclohexanonoxim erhalten. Das  
Isomerenverhältnis betrug 96:4.

## 10

## Beispiel 4

Herstellung von O-(2-Hydroxypropyl)-propanonoxim (Verfahrensvariante (b))

- 5 585 g (8 mol) Acetonoxim, 4080 g (40 mol) Propylencarbonat und 80 g (0,8 mol) Kaliumhydrogencarbonat in 200 g Toluol wurden in 8 Stunden bei 130°C zur Reaktion gebracht. Es folgte eine fraktionierte Destillation des Reaktionsgemischs.
- 10 Die Wertproduktfraktion bestehend aus O-(2-Hydroxypropyl)-propan-2-onoxim und O-(2-Hydroxy-1-methylethyl)-propan-2-onoxim im prozentualen Verhältnis 92:8 ging bei 70-75°C/20-30 mbar über.

Nach dem Abkühlen des Destillationsrückstands wurden Toluol, Acetonoxim und Propylencarbonat auf die obengenannten Mengen ergänzt, und danach wurde die Umsetzung wiederholt. Nach weiteren 10 Umsetzungen in der zuletzt beschriebenen Art wurde über alle 12 Umsetzungen bilanziert: Die Ausbeute an O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen betrug 90 %, bezogen auf Acetonoxim.

20

## Beispiel 5

Herstellung von O-(2-Hydroxypropyl)-propanonoxim (Verfahrensvariante (b))

- 25 Es wurde wie in Beispiel 4 gearbeitet, jedoch auf einen Zusatz von Toluol verzichtet. Ausgehend von 344 g (4,7 mol) Acetonoxim, 2420 g (23,5 mol) Propylencarbonat und 47 g (0,47 mol) Kaliumhydrogencarbonat wurden in insgesamt 10 Reaktionscyclen von jeweils 8 Stunden bei 130°C 89 % des Gemischs, bestehend aus
- 30 O-(2-Hydroxypropyl)-propan-2-onoxim und O-(2-Hydroxy-1-methylethyl)-propan-2-onoxim im prozentualen Verhältnis 92:8, erhalten.

## Beispiel 6

- Herstellung von O-(2-Hydroxypropyl)-propanonoxim (Verfahrensvariante (b))
- 35

- Es wurde wie in Beispiel 4 gearbeitet, jedoch wurden 1086 g Toluol zugesetzt. Ausgehend von 585 g (8 mol) Acetonoxim, 2450 g (24 mol) Propylencarbonat und 80 g (0,8 mol) Kaliumhydrogencarbonat wurden in insgesamt 5 Reaktionscyclen von jeweils 8 Stunden bei 125-130°C 89 % des Gemischs, bestehend aus
- 40 O-(2-Hydroxypropyl)-propan-2-onoxim und O-(2-Hydroxy-1-methylethyl)-propan-2-onoxim im prozentualen Verhältnis 92:8, erhalten.

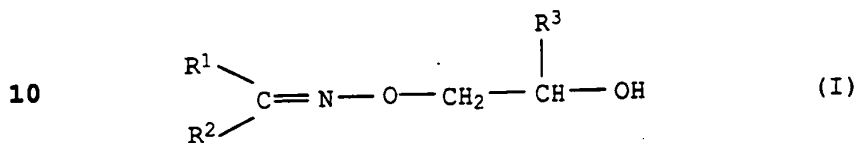
45

## Verfahren zur Herstellung von O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen

## Zusammenfassung

5

Herstellung von O-(2-Hydroxyalkyl)-oximen der allgemeinen Formel I



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und das C-Atom das sie trägt = 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl; R<sup>3</sup> = Alkyl), indem man ein Ketoxim II mit einem Olefinoxid III in Gegenwart eines tertiären Amins, oder mit einem Carbonat IV in Gegenwart eines Katalysators umsetzt. Die Verfahrensprodukte I eignen sich als Zwischenprodukte für Herbizide vom Cyclohexenon-Typ.

20

25

30

35

40

45